



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 102 49 637 C 1

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 07 F 7/02
C 08 F 30/08
C 07 F 7/08
C 07 F 7/18

⑳ Aktenzeichen: 102 49 637.4-44
㉔ Anmeldetag: 24. 10. 2002
㉕ Offenlegungstag: -
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 18. 12. 2003

DE 102 49 637 C 1

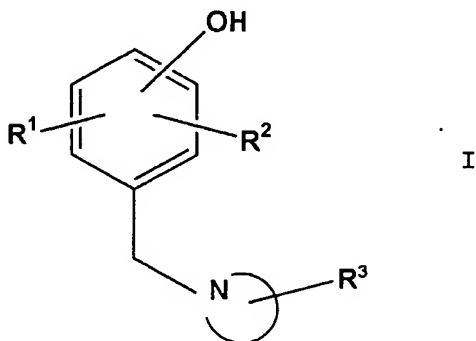
Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE
⑦4 Vertreter:
Rimböck, K., Dr., 81737 München

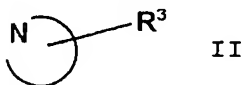
⑦2 Erfinder:
Pfeiffer, Jürgen, Dipl.-Chem., 84489 Burghausen, DE
⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

⑤4 Verwendung von Verbindungen zur Stabilisierung ungesättigter Organosiliziumverbindungen sowie Verfahren
zu deren Herstellung

⑤7 Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I

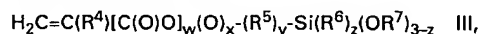


wobei R¹ und R² gleiche oder verschiedene lineare oder verzweigte Alkylketten mit 1–20 Kohlenstoffatomen bedeuten, die gegebenenfalls Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor oder Stickstoff enthalten können, bedeuten, das Molekülfragment



ein zyklisches Molekülfragment bedeutet, dessen Bindung zum restlichen Molekül über das Stickstoffatom er-

folgt, bei dem es sich um ein Kohlenwasserstoff-Fragment mit 2–10 Kohlenstoffatomen handelt, welches ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann und eines oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten kann, und welches substituiert sein mit einem oder mehreren Resten R³, die gleich oder verschieden sein können, wobei es sich bei R³ um Alkylreste mit 1–10 Kohlenstoffatomen handelt, die verzweigt und/oder ungesättigt und/oder heteroatomsubstituiert sein können und die gegebenenfalls auch an zwei verschiedenen Atomen des zyklischen Molekülfragmentes gebunden sein können, wodurch bi-, tri- oder polyzyklische Molekülfragmente resultieren, zur Stabilisierung von ungesättigten, Organosiliziumverbindungen der Formel



wobei R⁴ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1–10 Kohlenstoffatomen darstellt, R⁵ einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1–40 Kohlenstoffatomen darstellt, der eines oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor, enthalten kann, R⁶ und R⁷ lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1–10 Kohlenstoffatomen bedeuten und w die Werte 0 oder 1, x die Werte 0 oder 1, y die Werte 0 oder 1 und z die Werte 0, 1 oder 2 annehmen können wobei w und x nicht beide gleichzeitig 1 sein dürfen.

DE 102 49 637 C 1

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen zur Stabilisierung Organosiliziumverbindungen sowie Verfahren zu deren Herstellung gemäß der Ansprüche 1 mit 8.

5 [0002] Siliziumorganische Verbindungen mit ungesättigten organischen funktionellen Gruppen, wie z. B. Vinyl-, Acryl- oder Methacrylgruppen finden weitverbreitete Anwendung als Haftvermittler zwischen anorganischen und organischen Materialien, so z. B. in Schichten für Glasfasern, als Quervernetzer in organischen Polymeren oder auch zur Behandlung von Füllstoffen.

10 [0003] Herstellungsverfahren für derartige Verbindungen umfassen z. B. die durch Metallverbindungen katalysierte Reaktion zwischen Silanen mit SiH-Bindungen und mehrfach ungesättigten organischen Verbindungen. All diesen Prozessen ist gemeinsam, dass sie exotherm unter erhöhten Temperaturen ablaufen. Dadurch besteht während der Reaktion die Gefahr einer Polymerisation der Produkte über die ungesättigte organische Gruppe, wodurch Produkt verloren geht und verwendete Reaktionsapparaturen aufwendig gereinigt werden müssen.

15 [0004] Darüber hinaus werden die ungesättigte organische Gruppen tragenden Silane zumeist noch durch Destillation gereinigt, wobei durch die dazu notwendige thermische Belastung ebenfalls eine erhebliche Polymerisationsgefahr besteht. Schließlich besteht auch während der Lagerung dieser Verbindungen die Gefahr der Polymerisation.

20 [0005] Verschiedene Verfahren sind bekannt, um die Gefahr einer Polymerisation von siliziumorganischen Verbindungen mit ungesättigten organischen Gruppen zu minimieren. US 4,276,426 beschreibt z. B. die Synthese von 3-Methacryloxypropylsilanen aus Allylmethacrylat und verschiedenen Silanen mit SiH-Bindungen unter schnellem Umpumpen der Reaktionspartner in einem Schleifenreaktor, wodurch die Polymerisation verhindert werden kann.

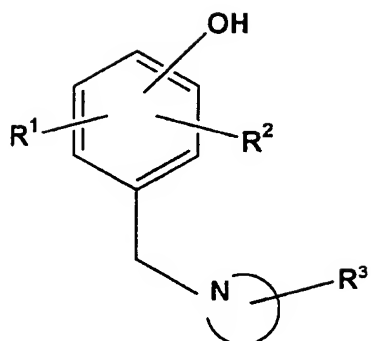
30 [0006] Zahlreiche Verfahren zur Verhinderung der Polymerisation von ungesättigte organische Gruppen tragenden siliziumorganischen Verbindungen beinhalten die Verwendungen von so genannten Radikalpolymerisations-Inhibitoren: DE 11 83 503 beschreibt die Stabilisierung durch Zugabe von 50–500 ppm Hydroxyphenylverbindungen wie Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether zusammen mit 0,5–10 Gewichtsprozenten eines in Wasser und dem Silan löslichen Alkohols. In DT 22 38 295 wird die Verwendung von Chinonen zusammen mit den entsprechenden Enolen beschrieben. In US 4,563,538 wird die Stabilisierung der ungesättigten Organosiliziumverbindung durch 2,6-Di-tert.-butylbenzochinon beschrieben, während in US 4,722,807 eine Kombination von 2,6-Di-tert.-butylhydrochinon und Methanol Verwendung findet. Einen anderen Weg beschreibt US 4,894,398: Hier erfolgt die Stabilisierung der ungesättigten Organosiliziumverbindung durch Zugabe eines Hydroxylamins in ausreichender Menge. In DE 38 32 621 C1 wird die Kombination zweier unterschiedlicher Polymerisationsinhibitoren, bestehend aus einer Verbindung aus der Klasse von N,N'-disubstituierten p-Phenylendiaminen und einer Verbindung aus der Klasse der 2,6-Di-tert.-butyl-4-alkyl-phenole, beschrieben. US 4,780,555 beschreibt eine weitere Methode, um die Polymerisation von ungesättigten Organosiliziumverbindungen zu verhindern: Hierbei bewirkt die Kombination von Phenothiazin zusammen mit einer mindestens 0,1 Vol% Sauerstoff enthaltenden Gasatmosphäre, welche mit der ungesättigten Organosiliziumverbindung in Kontakt gebracht wird, eine Stabilisierung. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Notwendigkeit der Anwesenheit einer definierten Menge Sauerstoff, die insbesondere während einer Destillation, technisch aufwendig ist und des weiteren sicherheitstechnisch als nachteilig anzusehen ist.

40 [0007] Eine weitere Kombination von Verbindungen, die in US 5,145,979 als stabilisierend beschrieben wird, ist eine Mischung aus einem sterisch gehinderten Phenol, einem aromatischen Amin und einem Alkylamin. Weitere Verbindungen, die zur Stabilisierung von ungesättigte organische funktionelle Gruppen tragenden siliziumorganischen Verbindungen eingesetzt werden, sind zum Beispiel spezielle 2,6-Dialkyl-4-N,N-dialkylaminomethylphenole, allein oder in Kombination mit anderen stabilisierend wirkenden Verbindungen (EP 0 520 477 B1), tertiäre Amine (DE 44 30 729 A1), nicht aromatische, stabile freie Radikale wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid ("TEMPO", US 5,616,753, US 5,550,272), N,N'-disubstituierte p-Chinodiamine (EP 0 708 081 B1) Dialkylamide ungesättigter organischer Säuren (z. B. in EP 0 845 471 A2), Zinksalze von 2-Mercaptobenzothiazol oder Dimethyldithiocarbamat (z. B. in EP 0 845 465 A2).

45 [0008] Den beschriebenen Verfahren gemeinsam ist der Nachteil, dass relativ große Mengen an stabilisierender Verbindung zugesetzt werden muss, 50–2000 ppm an Gewicht bezogen auf das Gewicht des Silans, dass diese Verbindungen oft recht teuer sind und dass die beschriebenen Verfahren oftmals – wie ein in Berührung bringen mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch – sicherheitstechnisch als kritisch zu beurteilen sind. Darüber hinaus besteht bei den meisten beschriebenen Verbindungen trotz eines auf ungesättigte Organosiliziumverbindungen ausgeübten stabilisierenden Effektes eine Restgefahr, dass die ungesättigte Organosiliziumverbindung polymerisiert und dadurch verloren wird. Ein weiterer Nachteil schließlich besteht in der Tatsache, dass es sich bei den meisten als Polymerisationsinhibitoren beschriebenen Verbindungen um Feststoffe handelt, deren Dosierung aufwendige Arbeitsschritte oder Apparaturen erfordert.

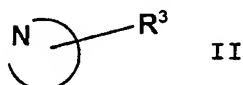
55 [0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Verbindungen zu entwickeln, die schon in geringster Menge hocheffizient die Polymerisation von ungesättigten Organosiliziumverbindungen verhindern und damit ressourcenschonend sind. Darüber hinaus war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diese als Polymerisationsinhibitoren für ungesättigte Organosiliziumverbindungen wirkenden Verbindungen kostengünstig herzustellen. Außerdem sollte eine Möglichkeit gefunden werden, diese Verbindungen direkt in flüssiger Form oder gelöst in einem Lösungsmittel(gemisch) bereitzustellen. Diese Aufgaben konnten mit der vorliegenden Erfindung gelöst werden.

60 [0010] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



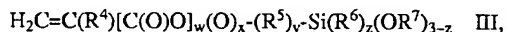
I

wobei R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene lineare oder verzweigte Alkylketten mit 1–20 Kohlenstoffatomen bedeuten, die gegebenenfalls Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor oder Stickstoff enthalten können, bedeuten, das Molekülfragment



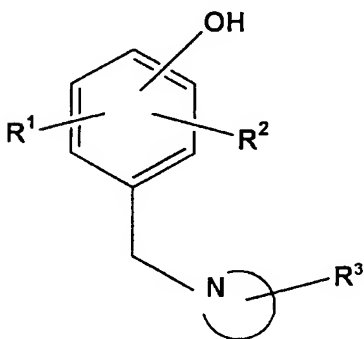
II

ein zyklisches Molekülfragment bedeutet, dessen Bindung zum restlichen Molekül über das Stickstoffatom erfolgt, bei dem es sich um ein Kohlenwasserstoff-Fragment mit 2–10 Kohlenstoffatomen handelt, welches ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann und eines oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten kann, und welches substituiert sein mit einem oder mehreren Resten R^3 , die gleich oder verschieden sein können, wobei es sich bei R^3 um Alkylreste mit 1–10 Kohlenstoffatomen handelt, die verzweigt und/oder ungesättigt und/oder heteroatomsubstituiert sein können und die gegebenenfalls auch an zwei verschiedenen Atomen des zyklischen Molekülfragmentes gebunden sein können, wodurch bi-, tri- oder polyzyklische Molekülfragmente resultieren, zur Stabilisierung von ungesättigten, Organosiliziumverbindungen der Formel



wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1–10 Kohlenstoffatomen darstellt, R^5 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1–40 Kohlenstoffatomen darstellt, der eines oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor, enthalten kann, R^6 und R^7 lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1–10 Kohlenstoffatomen bedeuten und w die Werte 0 oder 1, x die Werte 0 oder 1, y die Werte 0 oder 1 und z die Werte 0, 1 oder 2 annehmen können wobei w und x nicht beide gleichzeitig 1 sein dürfen.

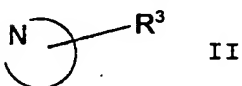
[0011] Erfindungsgemäß erfolgt die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

zur Stabilisierung von ungesättigten, siliziumhaltigen Verbindungen. Dabei bedeuten R^1 und R^2 in Formel I gleiche oder verschiedene lineare oder verzweigte Alkylketten mit 1–20 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor oder Stickstoff enthalten können. Bevorzugt sind verzweigte Alkylreste wie der Isopropyl-, iso-Butyl- oder der tert.-Butylrest, besonders bevorzugt der tert.-Butylrest.

[0012] Das Molekülfragment



II

in Formel I bedeutet ein methylengebundenes zyklisches Molekülfragment, dessen Bindung zum restlichen Molekül

über das Stickstoffatom erfolgt.

- [0013] Bei dem methylengebundenen, den Zyklus bildenden Molekülfragment der Formel II handelt es sich um ein Kohlenwasserstoff-Fragment mit 2–10 Kohlenstoffatomen, welches ein- oder mehrfach ungesättigt und/oder ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten sein kann. Beispiele für das zyklische Molekülfragment sind der Aziridinyl-, der Azetidiny-, der Pyrrolidinyl-, der Piperidinyl-, der Morpholinyl-, der Thiomorpholinyl-, der Pyrrolyl-, der Indolinyl-, der Thiazolidinyl-, der Pyrazolyl-, der 2,3-Dihydro-6H-1,3-thiazinyl-, der Tetrahydrochinolinyl-, der Tetrahydroisochinolinyl- und der Azepinylrest. Bevorzugt sind der Morpholinyl-, der Thiazolidinyl- und der Pyrazolylrest, insbesondere bevorzugt ist der Morpholinylrest. Das zyklische Molekülfragment der Formel II kann gegebenenfalls substituiert sein mit einem oder mehreren Resten R^3 , die gleich oder verschieden sein können. Bei dem oder den Resten R^3 kann es sich um Alkylreste mit 1–10 Kohlenstoffatomen handeln, die linear oder verzweigt und/oder ungesättigt und/oder ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten sein können. Der oder die Reste R^3 können gegebenenfalls auch an zwei verschiedenen Atomen des zyklischen Molekülfragmentes der Formel II gebunden sein, wodurch bi-, tri- oder polyzyklische Molekülfragmente resultieren.
- [0014] Die Reste R^1 , R^2 , das methylengebundene zyklische Molekülfragment der Formel II sowie die Hydroxygruppe können in den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I beliebige Positionen am aromatischen Kern einnehmen, bevorzugt befinden sich die Hydroxygruppe und das methylengebundene zyklische Molekülfragment der Formel II in ortho- oder para-Position zueinander und die Reste R^1 und R^2 befinden sich bevorzugt in meta- oder para-Position zueinander.
- [0015] Nachfolgend sind illustrierend einige Beispiele für Verbindungen der Formel I gezeigt, die jedoch in keiner Weise als Einschränkung der erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen anzusehen sind:

25

30

35

40

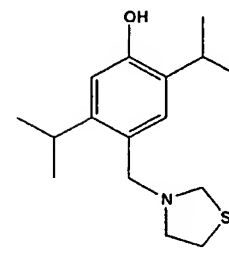
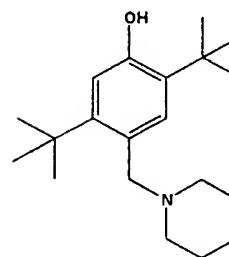
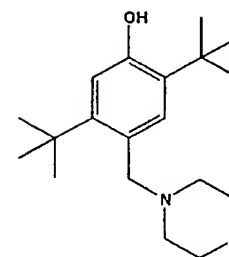
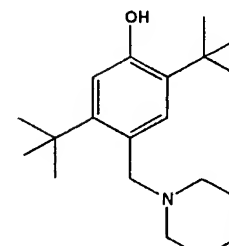
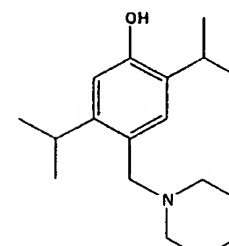
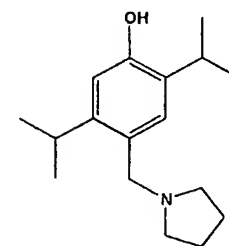
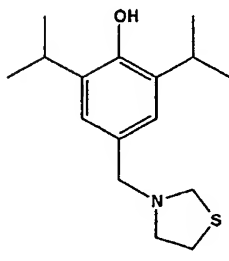
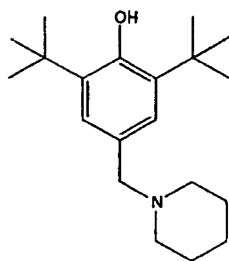
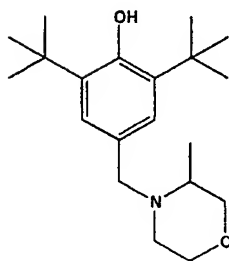
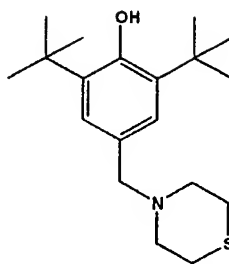
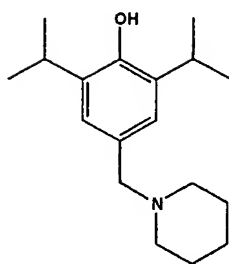
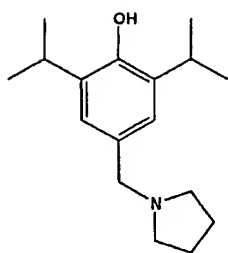
45

50

55

60

65



[0016] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Synthese von Verbindungen der Formel I durch Umsetzen eines substituierten Phenols mit einer wässrigen Formaldehydlösung und einem zyklischen Amin. 50

[0017] Beispiele für in der Synthese der Verbindungen der Formel I einsetzbaren Phenole sind 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,5-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Diisopropylphenol, 2,5-Diisopropylphenol, 2,6-Dimethylphenol sowie 2,5-Dimethylphenol, vorzugsweise 2,6-Di-tert.-butylphenol und 2,6-Diisopropylphenol und insbesondere bevorzugt 2,6-Di-tert.-butylphenol. 55

[0018] Das Phenol kann entweder in Substanz eingesetzt werden oder in einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel. Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Lösungsmittel für das eingesetzte Phenol sind Aceton, Dimethylformamid, Methanol, Ethanol und Propanol, bevorzugt Aceton, Methanol oder Ethanol, insbesondere bevorzugt Ethanol oder Aceton. 60

[0019] Beispiele für in der Synthese der Verbindungen der Formel I einsetzbaren Amine sind Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Thiomorpholin, Pyrrol, Indolin, Thiazolidin, Pyrazol, 2,3-Dihydro-6H-1,3-thiazin, Tetrahydrochinolin, Tetrahydroisochinolin und Azepin, bevorzugt Morpholin, Thiazolidin und Pyrazol, insbesondere bevorzugt Morpholin. 65

[0020] Das Amin kann entweder in Substanz, in Wasser oder in einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare, mit Wasser mischbare Lösungsmittel für das eingesetzte Amin sind Aceton, Dimethylformamid, Methanol, Ethanol und Propanol, bevorzugt Aceton, Methanol oder Ethanol, insbesondere bevorzugt Ethanol oder Aceton. 70

[0021] In dem erfindungsgemäßen Verfahren können das Phenol, die wässrige Formaldehydlösung und das Amin in 75

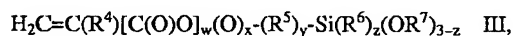
beliebiger Reihenfolge zueinandergebracht werden. Bevorzugt ist das Vorgehen, dass man zu dem Phenol, welches ggf. in einem Lösungsmittel gelöst ist, die wässrige Lösung des Formaldehyds gibt und dazu das ggf. in einem Lösungsmittel gelöste Amin zugibt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem Temperaturbereich zwischen -20 – 200°C erfolgen, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 0 und 80°C .

- 5 **[0022]** Das Mengenverhältnis von im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztem Phenol, Formaldehyd und Amin ist beliebig wählbar. Bevorzugt ist ein molares Verhältnis von Phenol : Formaldehyd : Amin zwischen $1 : 5 : 10$ und $10 : 5 : 1$. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis Phenol : Formaldehyd : Amin zwischen $1 : 3 : 2$ und $3 : 1 : 2$ und insbesondere bevorzugt ist ein Verhältnis Phenol : Formaldehyd : Amin von $1 : 1,3$ – $1,5 : 2$.

- 10 **[0023]** Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können direkt eingesetzt werden oder aus dem Reaktionsgemisch durch verschiedene technische Verfahren isoliert werden, wie z. B. Verdampfen der gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittel, Fällung mit Wasser und nachfolgende Filtration bzw. Extraktion. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, welches das Produkt löst, welches aber mit Wasser nicht mischbar ist, nach Fällung mit Wasser gewonnen, besonders bevorzugt durch Fällung mit Wasser und nachfolgender Extraktion mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 8–12 Gewichtsteilen Toluol und 1 Gewichtsteil Methylisobutylketon.

- 15 **[0024]** Zur Stabilisierung von ungesättigten Organosiliziumverbindungen können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in Substanz oder auch in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst, eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen gelöst in einem organischen Lösungsmittel eingesetzt, insbesondere bevorzugt in einem Gemisch aus 8–12 Gewichtsteilen Toluol und 1 Gewichtsteil Methylisobutylketon.

- 20 **[0025]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind besonders geeignet zur Stabilisierung ungesättigter Organosiliziumverbindungen der Formel



- 25 wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1–10 Kohlenstoffatomen darstellt, R^5 einen linearen, zyklischen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1–40 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten kann, R^6 und R^7 lineare, zyklische oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1–10 Kohlenstoffatomen bedeuten und w die Werte 0 oder 1, x die Werte 0 oder 1, y die Werte 0 oder 1 und z die Werte 0, 1 oder 2 annehmen können, wobei w und x nicht beide gleichzeitig 1 sein dürfen.

- 30 **[0026]** Beispiele für ungesättigte Organosiliziumverbindungen der Formel III, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I stabilisiert werden können, sind Vinylsilane, wie z. B. Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltriphenyloxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyl(dimethoxy)methylsilan, Vinyl(diethoxy)methylsilan, Vinyl(diphenyloxy)methylsilan, Vinyl(diisopropoxy)methylsilan, Vinylbis(2-methoxyethoxy)methylsilan, Allylsilane, wie z. B. Allyltrimethoxysilan, Allyltriethoxysilan, Allyltriphenyloxysilan, Allyltriisopropoxysilan, Allyltris(2-methoxyethoxy)silan, Allyl(dimethoxy)methylsilan, Allyl(diethoxy)methylsilan, Allyl(diphenyloxy)methylsilan, Allyl(diisopropoxy)methylsilan, Allylbis(2-methoxyethoxy)methylsilan, 3-Allyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Allyloxypropyltriethoxysilan, 3-Allyloxypropyltriphenyloxysilan, 3-Allyloxypropyltriisopropoxysilan, 3-Allyloxypropyltris(2-methoxyethoxy)silan, Acrylsilane, wie z. B. Acryloxymethyltrimethoxysilan, Acryloxymethyltriethoxysilan, Acryloxymethyltriphenyloxysilan, Acryloxymethyltriisopropoxysilan, Acryloxymethyltris(2-methoxyethoxy)silan, Acryloxymethyl(methyl)dimethoxysilan, Acryloxymethyl(methyl)diethoxysilan, Acryloxymethyl(methyl)diphenyloxysilan, Acryloxymethyl(methyl)diisopropoxysilan, Acryloxymethyl(methyl)bis(2-methoxyethoxy)silan, Acryloxymethyl(dimethyl)methoxysilan, Acryloxymethyl(dimethyl)ethoxysilan, Acryloxymethyl(dimethyl)phenyloxysilan, Acryloxymethyl(dimethyl)isopropoxysilan, Acryloxymethyl(dimethyl)(2-methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltriethoxysilan, 3-Acryloxypropyltriphenyloxysilan, 3-Acryloxypropyltriisopropoxysilan, 3-Acryloxypropyltris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyl(methyl)dimethoxysilan, 3-Acryloxypropyl(methyl)diethoxysilan, 3-Acryloxypropyl(methyl)diphenyloxysilan, 3-Acryloxypropyl(methyl)diisopropoxysilan, 3-Acryloxypropyl(methyl)bis(2-methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyl(dimethyl)methoxysilan, 3-Acryloxypropyl(dimethyl)ethoxysilan, 3-Acryloxypropyl(dimethyl)phenyloxysilan, 3-Acryloxypropyl(dimethyl)isopropoxysilan, 3-Acryloxypropyl(dimethyl)(2-methoxyethoxy)silan oder auch Methacrylsilane wie z. B. Methacryloxymethyltrimethoxysilan, Methacryloxymethyltriethoxysilan, Methacryloxymethyltriphenyloxysilan, Methacryloxymethyltriisopropoxysilan, Methacryloxymethyltris(2-methoxyethoxy)silan, Methacryloxymethyl(methyl)dimethoxysilan, Methacryloxymethyl(methyl)diethoxysilan, Methacryloxymethyl(methyl)diphenyloxysilan, Methacryloxymethyl(methyl)diisopropoxysilan, Methacryloxymethyl(methyl)bis(2-methoxyethoxy)silan, Methacryloxymethyl(dimethyl)methoxysilan, Methacryloxymethyl(dimethyl)ethoxysilan, Methacryloxymethyl(dimethyl)phenyloxysilan, Methacryloxymethyl(dimethyl)isopropoxysilan, Methacryloxymethyl(dimethyl)(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriphenyloxysilan, 3-Methacryloxypropyltriisopropoxysilan, 3-Methacryloxypropyltris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyl(methyl)dimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl(methyl)diethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl(methyl)diphenyloxysilan, 3-Methacryloxypropyl(methyl)diisopropoxysilan, 3-Methacryloxypropyl(methyl)bis(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyl(dimethyl)methoxysilan, 3-Methacryloxypropyl(dimethyl)ethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl(dimethyl)phenyloxysilan, 3-Methacryloxypropyl(dimethyl)isopropoxysilan, 3-Methacryloxypropyl(dimethyl)(2-methoxyethoxy)silan

- 60 **[0027]** Die Herstellung der ungesättigten Organosiliziumverbindungen der Formel III kann auf verschiedene Wege erfolgen. So führt die Umsetzung von ungesättigten organischen Verbindungen wie Ethin oder Allylmethacrylat mit Siliziumverbindungen, die Si-H-Bindungen aufweisen, in Anwesenheit von Katalysatoren, wie z. B. Platinverbindungen, zu den gewünschten ungesättigten Organosiliziumverbindungen. Ein weiterer möglicher Weg ist die Umsetzung von organischen Siliziumverbindungen, die Halogenalkylgruppen aufweisen, mit Salzen ungesättigter Säuren. So lassen sich z. B. durch Umsetzung von Kaliummethacrylat mit Verbindungen wie 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, Chlormethyl(di-

methoxy)methylsilan, Chlormethyltrimethoxysilan oder auch Chlormethyl(diethoxy)methylsilan zu den ungesättigten Organosiliziumverbindungen 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxymethyl(dimethoxy)methylsilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan bzw. Methacryloxymethyl(diethoxy)methylsilan umsetzen. Diese Reaktion wird häufig in Anwesenheit eines als Phasentransferkatalysators wirkenden Tetraorganoammonium- oder Tetraorganophosphoniumsalzes durchgeführt.

[0028] Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I können zur Stabilisierung von ungesättigten Organosiliziumverbindungen der Formel III während deren Herstellung, einer destillativen Reinigung oder auch zur Stabilisierung während einer länger (Monate oder Jahre) dauernden Lagerung, eingesetzt werden. In letzterem Fall werden die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I vorzugsweise nicht gelöst in organischen Lösungsmitteln eingesetzt.

[0029] Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I können in beliebiger Menge eingesetzt werden, vorausgesetzt, diese Menge ist ausreichend, um die Polymerisation der ungesättigten Organosiliziumverbindung der Formel III zu verhindern. Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel I in einer Menge von 0,001 bis 1 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,005–0,5 Gewichtsprozent bezogen auf die ungesättigte organische Siliziumverbindung der Formel III eingesetzt.

[0030] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formen I können entweder allein oder auch in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen eingesetzt werden, von denen bekannt ist, dass sie die Polymerisation von ungesättigten Organosiliziumverbindungen der Formel III verhindern können. Beispiele für solche Verbindungen sind aromatische oder aliphatische Amine, wie z. B. N,N-Diphenyl-p-phenyldiamin, oder aromatische Ether oder Chinone, wie z. B. Hydrochinonmonomethylether oder Hydrochinon, oder organische Radikale wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid ("TEMPO").

Synthesebeispiele

[0031] Im folgenden sind einige illustrative Beispiele für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I angegeben, die jedoch in keiner Weise als Einschränkung anzusehen sind.

Allgemeine Synthesevorschrift

[0032] In einem 2 L Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer gibt man bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.5 Mol des entsprechenden Phenols in 200 ml Ethanol langsam eine 25%ige wässrige Lösung von 0.7 Mol des jeweiligen Amins. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt und langsam 81.1 g einer wässrigen 37%igen Formaldehydlösung zugegeben. Nach beendeter Zugabe lässt man das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und rührt eine Stunde. Danach wird das Reaktionsgemisch erhitzt und 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 500 ml Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit 640 g einer Mischung aus 10 Gewichtsteilen Toluol und einem Gewichtsteil Methylisobutylketon extrahiert, die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase nochmals mit 500 ml Wasser gewaschen. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird die Produktlösung über eine Filternutsche mit wasserfreiem Natriumsulfat filtriert.

Beispiel 1

Eingesetztes Amin: Morpholin

Eingesetztes Phenol: 2,6-Di-tert.-butyl-phenol

[0033] Die nach der allgemeinen Synthesevorschrift erhaltene Lösung von 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-morpholinomethylen-phenol besteht zu 30 Gew.-% aus dem Produkt und ist frei von Morpholin und 2,6-Di-tert.-butyl-phenol. Die Umsetzung ist quantitativ bzgl. 2,6-Di-tert.-butyl-phenol.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 18H, 2 × C(CH₃)₃), 2.36 (m, 4H, 2 × NCH₂CH₂), 3.34 (s, 2H, NCH₂Ar), 3.64 (m, 4H, 2 × OCH₂), 5.06 (s, 1H, OH), 7.01 (s, 2H, Ar-H).

Beispiel 2

Eingesetztes Amin: Piperidin

Eingesetztes Phenol: 2,6-Di-tert.-butyl-phenol

[0034] Die nach der allgemeinen Synthesevorschrift erhaltene Lösung von 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-piperidinomethylen-phenol besteht zu 28 Gew.-% aus dem Produkt und ist frei von Piperidin und 2,6-Di-tert.-butyl-phenol. Die Umsetzung ist quantitativ bzgl. 2,6-Di-tert.-butyl-phenol.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (s, 20H, 2 × C(CH₃)₃ + CH₂CH₂CH₂), 1.58 (m, 4H, 2 × NCH₂CH₂), 2.38 (br, 4H, 2 × NCH₂CH₂), 3.41 (s, 2H, NCH₂Ar), 5.11 (s, 1H, OH), 7.09 (s, 2H, Ar-H).

Beispiel 3

Eingesetztes Amin: Pyrrolidin

5

Eingesetztes Phenol: 2,6-Di-tert.-butyl-phenol

[0035] Die nach der allgemeinen Synthesevorschrift erhaltene Lösung von 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-pyrrolidinomethylen-phenol besteht zu 26 Gew.-% aus dem Produkt und ist frei von Pyrrolidin und 2,6-Di-tert.-butyl-phenol. Die Umsetzung ist quantitativ bzgl. 2,6-Di-tert.-butyl-phenol.

10 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (s, 18H, 2 × C(CH₃)₃), 1.62 (m, 4H, 2 × NCH₂CH₂), 2.35 (m, 4H, 2 × NCH₂CH₂), 3.37 (s, 2H, NCH₂Ar), 4.94 (s, 1H, OH), 6.93 (s, 2H, Ar-H).

Stabilisierungseffizienz

15 [0036] Um die Effizienz der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zur Stabilisierung von ungesättigten Organosiliziumverbindungen der Formel III zu untersuchen, wurden unstabilisierte Rohansätze aus Synthesen verschiedener ungesättigter Organosiliziumverbindungen mit verschiedenen Stabilisator(-Kombinationen) sowohl an Luft als auch unter Argon versetzt und geprüft, nach wie langer Zeit die Rohmischungen bei 140 bzw. 150°C unter Polymerisation gelieren.

20 [0037] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabellen zusammengefasst:

Tabelle 1

Stabilisierung von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan unter Argon

25

No.	Stabilisator	Ergebnis (geliert nach)
30 1	0.15 % Lösung aus Beispiel 3 (enthaltend 26 % stabilisierende Verbindung)	10 h bei 150 °C
35 2	0.15 % Lösung aus Beispiel 2 (enthaltend 28 % stabilisierende Verbindung)	9 h bei 150 °C
40 3	0.15 % Lösung aus Beispiel 1 (enthaltend 30 % stabilisierende Verbindung)	24 h bei 150 °C
45 4	0.05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-dimethylaminomethylen-phenol	10 h bei 150 °C
5	0.05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol	4 h bei 150 °C

[0038] Aus dieser Tabelle geht klar hervor, dass die Lösungen aus den Beispielen 1-3, die erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen der Formel I enthalten, eine deutliche Verbesserung der thermischen Stabilität einer Rohlösung von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan bewirken, verglichen mit den bekannten Verbindungen 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-dimethylaminomethylen-phenol und 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol.

50

[0039] Der Versuch wurde bei 140°C an Luft wiederholt.

Tabelle 2

55

Stabilisierung von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan an Luft

No.	Stabilisator	Ergebnis (geliert nach)
60 1	0.15 % Lösung aus Beispiel 3 (enthaltend 26 % stabilisierende Verbindung)	60 h bei 140°C stabil

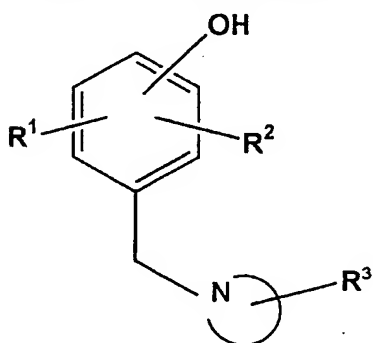
65

2	0.15 % Lösung aus Beispiel 2 (enthaltend 28 % stabilisierende Verbindung)	65 h bei 140°C stabil
3	0.15 % Lösung aus Beispiel 1 (enthaltend 30 % stabilisierende Verbindung)	79 h bei 140°C stabil
4	0.05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-dimethylaminomethylen-phenol	45 h bei 140°C
5	0.05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol	30 h bei 140°C

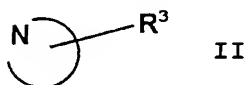
[0040] Wieder zeigt sich, dass die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen die beste Stabilisierung bewirken.

Patentansprüche

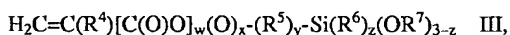
1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



wobei R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene lineare oder verzweigte Alkylketten mit 1–20 Kohlenstoffatomen bedeuten, die gegebenenfalls Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor oder Stickstoff enthalten können, bedeuten, das Molekülfragment

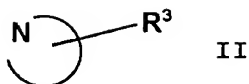


ein zyklisches Molekülfragment bedeutet, dessen Bindung zum restlichen Molekül über das Stickstoffatom erfolgt, bei dem es sich um ein Kohlenwasserstoff-Fragment mit 2–10 Kohlenstoffatomen handelt, welches ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann und eines oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten kann, und welches substituiert sein mit einem oder mehreren Resten R^3 , die gleich oder verschieden sein können, wobei es sich bei R^3 um Alkylreste mit 1–10 Kohlenstoffatomen handelt, die verzweigt und/oder ungesättigt und/oder heteroatomsubstituiert sein können und die gegebenenfalls auch an zwei verschiedenen Atomen des zyklischen Molekülfragmentes gebunden sein können, wodurch bi-, tri- oder polyzyklische Molekülfragmente resultieren, zur Stabilisierung von ungesättigten, Organosiliziumverbindungen der Formel



wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1–10 Kohlenstoffatomen darstellt, R^5 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1–40 Kohlenstoffatomen darstellt, der eines oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor, enthalten kann, R^6 und R^7 lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1–10 Kohlenstoffatomen bedeuten und w die Werte 0 oder 1, x die Werte 0 oder 1, y die Werte 0 oder 1 und z die Werte 0, 1 oder 2 annehmen können wobei w und x nicht beide gleichzeitig 1 sein dürfen.

2. Verwendung von Verbindungen entsprechend Anspruch 1 zur Stabilisierung von ungesättigten Organosiliziumverbindungen der Formel III, wobei es sich bei R^1 und R^2 um tert.-Butylgruppen, und bei dem zyklischen Molekülfragment



um den Morpholino- oder Thiazolinorest handelt.

3. Verwendung von Verbindungen entsprechend Anspruch 1 zur Stabilisierung von ungesättigten organischen Siliziumverbindungen, wobei die Verbindungen der Formel I gelöst ist in einem Gemisch aus Toluol und Methylisobutylketon, welche in einem Verhältnis von 8-12 Gewichtsteilen zu 1 Gewichtsteil vorliegen.

4. Verfahren zur Synthese von Verbindungen der Formel I durch Umsetzen eines substituierten Phenols mit einer wässrigen Formaldehydlösung und einem zyklischen Amin.

5. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten organischen Siliziumverbindungen der Formel III, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung durch metallkatalysierte Umsetzung einer Si-H-Bindung enthaltenden Organosiliziumverbindung mit einer ungesättigten organischen Komponente oder durch Umsetzung eines Halogenalkylsilans mit dem Salz einer ungesättigten organischen Säure in Anwesenheit eines Phasentransferkatalysators erfolgt, und/oder Reinigung der ungesättigten organischen Siliziumverbindungen der Formel III durch Destillation, wobei Verbindungen der Formel I in einer Menge eingesetzt werden, die ausreichend ist, eine Polymerisation der organischen Siliziumverbindung der Formel III zu verhindern.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, in dem die Menge der eingesetzten stabilisierenden Verbindung der Formel I 0,005–1 Gewichtsprozent der organischen Siliziumverbindung der Formel III entspricht.

7. Verfahren gemäß der Ansprüche 5 und 6, in dem eine oder mehrere stabilisierende Verbindungen der Formel I zusammen mit einer oder mehreren weiteren stabilisierenden Verbindungen eingesetzt wird.